Untersuchungen

über die

Festigkeitsverhältnisse von Sulfonaphtalinderivaten.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Philipp Lucht
aus Worms am Rhein.

Worms a. Rh.
Druck von Gebr. Hoffmann.
1893.

Untersuchungen

über die

Festigkeitsverhältnisse von Sulfonaphtalinderivaten.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Philipp Lucht
aus Worms am Rhein.

Worms a. Rh.
Druck von Gebr. Hoffmann.
1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0116

Die vorliegenden Untersuchungen sind auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. P. Friedlaender im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt worden.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit hat zu Teil werden lassen.

Gleichzeitig ist es mir eine willkommene Pflicht, Herrn Geh. Hofrat Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Professor Dr. Dieckhoff für das mir während meiner Studienzeit erwiesene Wohlwollen bestens zu danken.

Einleitung.

Es ist eine schon seit längerer Zeit bekannte Beobachtung, dass die verschiedenen Stellungsisomeren des Benzols eine sehr verschiedenartige Reaktionsfähigkeit der substituierenden Gruppen zeigen.

So lässt sich bekanntlich im Dinitrochlorbenzol von der Stellung 1 . 2 . 4 das Chlor im Gegensatz zu anderen Chlorbenzolen leicht durch andere einwertige Gruppen, wie z. B. durch die Hydroxyl-Amido- oder Methyl-Gruppe ersetzen. Das Gleiche gilt, wie es scheint, von allen Halogenderivaten und von den Abkömmlingen der Stickstoffwasserstoffsäure, welche eine Nitrogruppe in der Ortho- oder Para-Stellung enthalten.

Bekannt ist ferner die leichte Ersetzbarkeit einer Nitrogruppe im Orthodinitrobenzol. Wie denn überhaupt der Eintritt eines stark sauren Restes in die Orthostellung die Festigkeit der benachbarten Substituenten wesentlich zu lockern scheint.

Noch wenig untersucht ist die Ersetzbarkeit isomerer Halogenderivate des Benzols durch Wasserstoff bei Einwirkung von Reduktionsmitteln. So bildet sich Anthranilsäure $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix} \right\} 0$ [1] bei der Reduktion von Metabromorthoamidobenzoësäure mit Natriumamalgam. Auf gleiche Weise wird bei den Nitrodibromphenolen durch Einwirkung von Zinnchlorür ein Teil des Broms durch Wasserstoff ersetzt.

[1] Hübner u. Petermann, Ann. 149. 133.

Aus den Bromamidobenzoësäuren [1]), dem Jothioxen [2]) und dem Orthoamidoparabromanilin [3]) wird durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung das betreffende Halogen leicht entfernt und es tritt an dessen Stelle Wasserstoff.

Auch die Festigkeit, mit welcher die Sulfogruppe in aromatischen Verbindungen an Kohlenstoff gebunden ist, wird von ihrer Stellung wesentlich beeinflusst. So zerfällt beispielsweise Orthophenolsulfosäure leicht beim längeren Kochen mit Wasser in Phenol und Schwefelsäure, während die Paraverbindung sich sehr viel widerstandsfähiger erweist. Zahlreiche Untersuchungen über die Elimination der Sulfogruppe haben gezeigt, dass die Abspaltung derselben beim Erhitzen mit Wasser oder mit verdünnten Mineralsäuren je nach der Stellung der betreffenden Verbindung mit sehr unterschiedlicher Leichtigkeit erfolgt. Ein derartig verschiedenes Verhalten der Sulfogruppen gegen Wasser macht sich beispielsweise bei den isomeren Xylolsulfosäuren bemerkbar.

Während aus Metaxylolsulfosäure bereits bei 122° Xylol regeneriert wird, zerfallen die Ortho- und Paraverbindungen erst bei 175° in die Componenten — den Kohlenwasserstoff und Schwefelsäure. Ähnlich wie in der Benzolreihe liegen nun in dieser Beziehung auch die Verhältnisse bei den Substitutionsprodukten des Naphtalins.

Und namentlich hinsichtlich der Festigkeitsverhältnisse der Sulfosäuren liegen bereits eine Anzahl von Beobachtungen vor, welche indessen noch nicht genügend waren, um eine allgemeine Gesetzmässigkeit erkennen zu lassen.

---

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft XVIII. 1496.
[2]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft XVIII. 1636.
[3]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft XIX. 2653.

Aus fast allen bisher bekannten Naphtalin-, Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren lässt sich durch Einwirkung von Wasser oder verdünnten Mineralsäuren die Sulfogruppe in Form von Schwefelsäure abspalten.

Beim Erhitzen von α-Naphtolsulfosäure mit Wasser auf eine Temperatur von 150° zerfällt dieselbe in α-Naphtol und Schwefelsäure.

Die β-Naphtolmonosulfosäure 2.8 zersetzt sich schon beim Eindampfen der wässerigen Lösung; α-Naphtoldisulfosäure von der Stellung 1.2.4 liefert beim Erhitzen auf höhere Temperatur sowohl 1.2 als 1.4 α-Naphtolmonosulfosäure. Die Naphtylaminderivate verhalten sich ähnlich. Aus der Schöllkopf'chen[1]) α-Naphtylamindisulfosäure 1.4.8 entsteht auf dieselbe Weise die 1.8 Monosulfosäure, aus der Landshoff-Meyer'schen[2]) Säure von der Konstitution

$$\begin{matrix} NH_2 \quad (1) \\ C_{10} H_5 SO_3 H \, (2) \\ SO_3 H \, (5) \end{matrix}$$

die Naphtylaminsulfosäure 1.5, während aus den beiden Naphtylamindisulfosäuren 1.2.7 und 1.4.7 jedesmal die 1.7 Verbindung entsteht.

Bei dieser Reaktion, nämlich der Einwirkung von verdünnten Säuren oder von Wasser bei höherer Temperatur, lässt sich jedoch, wie aus obigen Beispielen ersichtlich, eine Gesetzmässigkeit in Folge des nur quantitativ verschiedenen Verhaltens nicht erkennen. Es gelingt dies hingegen nach meinen Beobachtungen bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf die verdünnte wässerige Lösung teils in saurer, teils in alkalischer Flüssigkeit. Es wird hierbei die Sulfogruppe abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt; während in saurer Lösung schwefelige Säure entweicht, bildet sich

[1]) Erdmann Ann. 247. 343.
[2]) Erdmann Ann. 247. 344.

in alkalischer Lösung saures schwefeligsaures Alkali. Diese Reaktionen wären durch folgende Gleichungen auszudrücken:

1) $C_{10}H_7SO_3H + 2H = C_{10}H_8 + SO_2 + H_2O$.
2) $C_{10}H_7SO_3H + 2H + Na(OH) = C_{10}H_8 + NaHSO_3 + H_2O$.

Dieser Ersatz findet mit Leichtigkeit in verdünnter wässeriger Lösung und in der Kälte nur dann statt, wenn sich die Sulfogruppe in einer α-Stellung befindet.

Die β-Sulfogruppe wird allerdings je nach ihrer Stellung bei sehr langer Einwirkung in konzentrierter Lösung und in der Wärme schliesslich ebenfalls eliminiert, jedoch ist das verschiedene Verhalten nach meinen bisherigen Beobachtungen gross genug, um einen scharfen Unterschied zwischen α- und β-Sulfosäuren der Naphtalinreihe erkennen zu lassen. Es gilt dieser Satz, den ich zunächst an einer grösseren Zahl von Sulfonaphtalinderivaten bekannter Konstitution auf seine Richtigkeit geprüft habe nicht nur für die einfachen Naphtalin-, Naphtol- und Naphtylaminsulfosäuren, sondern auch für die Di- und Trisulfosäuren dieser Verbindungen, sowie für die Sulfoderivate von Dioxy-, Amidooxy- und Diamidonaphtalin.

Es gelang mir mit Hülfe dieser Reaktion nicht nur die Konstitution bisher unbekannter Naphtalinderivate zu ermitteln, sondern auch durch partielle Eliminierung von Sulfogruppen neue, bisher unbekannte Derivate des Naphtalins zu erhalten.

Indem ich nun zum experimentellen Teil meiner Arbeit übergehe, beschreibe ich zunächst die Einwirkung von Natriumamalgam auf schon bekannte Verbindungen, aus der sich dann die Konsequenzen weiter unten ergeben werden.

Experimenteller Teil.

Zur Ausführung der nachstehend beschriebenen Reduktionsversuchen, die eine Elimination von Sulfogruppen bezweckten, wurde durchgehend vierprozentiges Natriumamalgam benutzt. Um jedoch auch einen Anhaltspunkt über den quantitativen Verlauf der Reaktion zu haben, wurden anfänglich bei den Monosulfosäuren 2- oder 4-% Lösungen der Sulfonaphtalinderivate in Reaktion gebracht. Die Sulfosäuren des Naphtols können, da sie in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind, sowohl in angesäuerter Lösung als auch alkalisch der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs ausgesetzt werden, wogegen die Monosulfosäuren des Naphtylamins wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur in Form ihrer Alkalisalze, d. h. in alkalischer Lösung reduziert werden können. Zur Bindung des durch die Reaktion frei werdenden Ätznatrons wurde entweder — falls in alkalischer Lösung gearbeitet wurde, Kohlensäure eingeleitet oder zeitweise etwas verdünnte Salzsäure zugesetzt, jedoch mit der Vorsicht, dass sich dabei keine freie Naphtylaminsulfosäure ausscheiden konnte. Das entstehende Alkali muss beseitigt werden, weil die Alkalisalze der Naphtylaminsulfosäuren in überschüssigem Alkali sehr schwer löslich sind und ferner auch die Wasserstoffentwickelung in einer alkalischen Flüssigkeit sehr viel träger ist. Bei den weitaus meisten Versuchen wurde in der Kälte gearbeitet, während in einigen Fällen, bei den Sulfo-

derivaten des Naphtylamins die Reaktion in heisser Lösung auf dem Wasserbade vorgenommen wurde. Nachstehend untersuchte Säuren lagen teils als technische Präparate von unterschiedlicher Reinheit vor und mussten dann durch öfteres Umkristallisieren gereinigt werden, teils musste ich dieselben erst selbst darstellen.

Zur Beschreibung des Verhaltens der einzelnen Verbindungen schreitend, schicke ich in den meisten Fällen ihre Darstellungsmethode voraus und gebe kurz ihre charakteristischen Eigenschaften an. Auf die Verbindungen, die in der Litteratur noch nicht, oder nur flüchtig, und die, die nur in Patentschriften erwähnt sind, werde ich näher eingehen. Ich beginne mit den Sulfoderivaten des Naphtalins.

Naphtalin liefert beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure je nach den Versuchsbedingungen, bei verschiedenen Temperaturen zwei isomere Sulfoderivate, nämlich α- und β-Naphtalinsulfosäuere. Auf die Einzelheiten hier einzugehen, dürfte wohl nicht am Platze sein, da dieselben hinlänglich bekannt sind. Schon hier zeigte sich bei den zwei verschiedenen Säuren der charakteristische Unterschied zwischen α- und β-Stellung.

α-Naphtalinsulfosäure $C_{10}H_7SO_3H$ wurde in saurer Lösung der Einwirkung von nascierendem Wassertoff ausgesetzt. Die Lösung trübt sich unter gleichzeitiger Entwickelung von schwefeliger Säure und Ausscheidung eines Niederschlages. Meine Vermutung, es habe sich vielleicht Quecksilberdinaphtyl

$$\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix} \!\!>\!\! Hg$$

gebildet, wie das sehr leicht bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Brommaphtalin in Abwesenheit von Wasser entsteht, fand ich nicht bestätigt. Nachdem die Schwefeligsäureentwickelung aufgehört hatte, wurde die saure Lösung mit Benzol extrahiert. Der Niederschlag

ging vollständig in Lösung und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine weisse kristallinische Masse, die als Naphtalin identifiziert wurde. In alkalischer Lösung ging die Regeneration des Kohlenwasserstoffs noch rascher von statten. Es schieden sich sofort grosse Blätter ab, die sich durch ihre charakteristische Eigenschaften unschwer als Naphtalin zu erkennen gaben. Ganz anders verhielt sich dagegen das entsprechende β-Derivat. Hier war bei der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs absolut keine Naphtalinausscheidung bemerkbar. Auch keine Entbindung von schwefeliger Säure begleitete die Reaktion. Weder in saurer, noch in alkalischer Lösung konnte die Abspaltung der Sulfogruppe bewerkstelligt werden. Die Extraktion mit Benzol ergab nicht einmal Spuren des Kohlenwasserstoffes.

Auf die Sulfoderivate des Naphtols übergehend, dürfte eine genauere Charakterisierung der einzelnen Verbindung vielleicht wünschenswert sein.

I.

α-Naphtolderivate.

Wird fein gepulvertes α-Naphtol mit dem doppelten Gewicht konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf circa 60° auf dem Wasserbade erhitzt, so löst sich dasselbe vollständig auf; man erhitzt so lange, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser kein Naphtol mehr ausscheidet. Die Masse wird mit Wasser verdünnt und, um etwa unsulfiertes Naphtol zu beseitigen mit Benzol extrahiert. Hierauf giesst man das Sulfurationsprodukt in eine konzentrierte Kochsalzlösung. Es scheidet sich beim Erkalten das Natronsalz der α-Naphtol-β-Sulfosäure 1 . 2 aus. Man saugt es ab und kristal-

lisiert aus wenig Wasser um. Die freie Säure, die aus dem Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff gewonnen wird, bildet lange weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 101°, die ziemlich hygroskopisch sind. Das Calciumsalz wird beim Erhitzen auf 100° zersetzt. Das Natronsalz dieser Säure wurde in saurer Lösung der Reduktion unterworfen. Es machte sich eine äusserst geringe Entwickelung von schwefeliger Säure bemerkbar. Bei weiterem Zusatz von Salzsäure trübte sich die Lösung und es schied sich ein milchiger Niederschlag aus, der äusserlich die grösste Ähnlichkeit mit Naphtol hatte. Zwecks Nachweis von eventuell gebildeten Naphtol wurde die Masse mit Äther extrahiert. Der Niederschlag zieht sich in Form eines gelbbraunen Öles in den Äther, ohne sich jedoch in dem Äther zu lösen. Der ätherische Auszug wurde im Scheidetrichter abgehoben und der Äther verjagt. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein braunes Öl, das, nachdem es zur Entfernung etwa vorhandenen Wassers stundenlang auf 100° erhitzt worden war, auch nicht in der Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnte. Nach zwei Tagen jedoch war das Öl im Vacuumexsikator strahlig-kristallinisch erstarrt.

An die Luft gebracht zog es sofort Wasser an und zerfloss wieder. Das Öl löst sich äussert leicht im Wasser, ist unlöslich im Äther und kombiniert mit Diazoverbindungen wie die α-Naphtolmonosulfosäure 1.2; wie überhaupt im Allgemeinen das ganze übrige Verhalten mit dem der freien Säure übereinstimmt.

Dieselbe ist bis jetzt nur, wie schon erwähnt, aus dem Bleisalz mit Schwefelwasserstoff dargestellt worden. Das gleiche Verhalten zeigte das Natron- und Kalisalz beim Übersättigen mit Salzsäure, ohne dass es vorher mit nascierendem Wasserstoff in Berührung gewesen wäre. Naphtolbildung war, wie gesagt, nicht zu konstatieren. Die weiteren Untersuchungen zur Lösung der

Frage, ob man es hier wirklich mit der freien Säure zu thun hat, haben ergeben, dass dies thatsächlich der Fall ist.

Die Reaktionsflüssigkeit von der alkalischen Reduktion ergab sowohl mit als auch ohne Anwendung von Kohlensäure beim Ansäuern eine geringe Trübung; nach dem Extrahieren mit Äther waren nur Spuren von Naphtol nachweisbar. Die Reaktion kann demgemäss als erfolglos betrachtet werden.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} OH & (1) \\ SO_3H & (3) \end{matrix}.$$

Die Naphtolsulfosäure 1.3 wird auf Grund der leichten Beweglichkeit der Sulfogruppe in der α-Stellung aus der Naphtylaminsulfosäure folgender Konstitution

SO_3H NH_2

dargestellt. Dieselbe Säure, also 1.3 erhält man, wie wir später sehen werden, aus der ε-Säure durch Behandeln mit Natriumamalgam. Obige Disulfosäure führt nämlich den Namen ε-Säure. Behufs Darstellung der 1.3 Verbindung verfährt man nach einem Patent von Kalle & Comp.[1]) folgendermassen:

Man erhitzt α-Naphtylamindisulfosäure 1.3.8 mit fünf Teilen Wasser auf 180° während 8 Stunden. Es wird die abgespaltene Schwefelsäure mit Kalk entfernt und das Kalksalz mit Soda in das Natronsalz übergeführt. Die freie Säure ist mit der auf einem andern umständlichen Wege dargestellten 1.3 Verbindung vollständig identisch.

[1]) D. R.-P. K. 64979.

Das Baryumsalz kristallisiert in verfilzten Nadeln. Eine Analyse des bei 120° getrockneten Kalksalzes ergab folgende Zahlen:

0,5 gr Substanz lieferten 0,0562 gr Ca O.

Gefunden 8,01 % Ca; Berechnet 8,22 %.

Dieselbe Säure wird erhalten, wenn man die ε-Säure statt mit Wasser mit verdünnten organischen oder Mineralsäuren unter Druck erhitzt, oder mit 75 % Schwefelsäure am Rückflusskühler circa 2 Stunden kocht. Dabei bildet sich zuerst die Naphtylaminsulfosäure 1 . 3, die dann bei weiterem Erhitzen in die entsprechende Oxysäure übergeht. Zur Darstellung der Amidosäure kocht man z. B. ein Teil saures Natronsalz mit fünf Teilen 75 % Schwefelsäure 2 Stunden lang und giesst dann die erhaltene klare Lösung in die dreifache Menge Wasser. Die Naphtylaminsulfosäure 1 . 3 scheidet sich in glänzenden Nadeln ab. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr viel leichter löslich und bildet leicht lösliche Alkalisalze. Das Natronsalz wird aus der wässerigen Lösung durch Kochsalz gefällt. Das etwas schwerer lösliche Baryumsalz kristallisiert in dicken Prismen. Die schwer lösliche Diazoverbindung ist ziemlich beständig. Die Amidosäure geht sehr leicht in die Oxysäure über, wenn man sie mit Wasser unter Druck erhitzt, oder ihre Diazoverbindung mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Man trägt z. B. die auf gewöhnliche Weise dargestellte Diazoverbindung in verdünnte kochende Schwefelsäure ein und entfernt dann die Schwefelsäure mit Kalk.

Die auf diese Weise dargestellte α-Naphtolsulfosäure wurde dem Einfluss der Reduktion unterworfen. In der Kälte war wie bei der 1 . 2 Säure eine Elimination der Sulfogruppe nicht zu erreichen. In heisser Lösung dagegen war eine regere Entbindung von schwefeliger Säure zu bemerken und es konnte mit Äther eine ent-

sprechende Menge Naphtol extrahiert werden. Die Sulfogruppe in der Stellung 3 scheint demnach etwas reaktionsfähiger zu sein als in 2, wir werden das später bestätigt finden.

Wir kämen jetzt zur α-Naphtolsulfosäure 1 . 4.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH & (1)\\ SO_3H & (4)\end{matrix}.$$

Diese Säure wird am besten aus der später zu beschreibenden entsprechenden Amidoverbindung, der Naphtionsäure, durch Diazotieren und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser dargestellt. Die freie Säure ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus in Tafeln. Sie schmilzt bei 170° unter Zersetzung und wird durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, wie schon in der Einleitung erwähnt, in Naphtol und Schwefelsäure gespalten. Sie wurde sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung der Reduktion unterworfen und lieferte in allen Fällen beträchtliche Mengen Naphtol. In saurer Lösung macht sich sofort eine Trübung bemerkbar; es beginnt die Ausscheidung eines Niederschlages unter massenhafter Entwickelung von schwefeliger Säure. In kurzer Zeit hört diese Entbindung von schwefeliger Säure auf; die Reduktion ist beendet, die Säure ist vollständig zersetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde mit Äther extrahiert und als Naphtol charakterisiert.

Bei der Einwirkung des Amalgams in alkalischer Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure verläuft die Reaktion etwas träger; die Einwirkungsdauer muss in Folge davon eine längere sein, bis die vollständige Zersetzung der Säure erreicht ist. Beim Übersättigen mit Salzsäure entweichen Ströme von schwefeliger Säure und es wird das Naphtol abgeschieden. Ohne Anwendung von Kohlensäure ging die Elimination

noch langsamer von statten; nach 12stündigem Stehen war aber hier die vollständige Zersetzung auch erzielt.

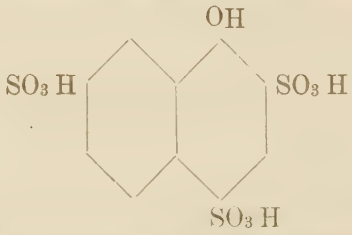
$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH & (1)\\ SO_3H & (5)\end{matrix}.$$

α-Naphtolsulfosäure 1 . 5 [1]). Man stellt diese Säure am Bequemsten her durch Verschmelzen der Armstrong'schen Naphtalindisulfosäure mit Ätzkali. Die freie Säure ist hygroskopisch und kristallisiert schlecht. Sie kombiniert sich mit Diazoverbindungen zu echten Farbstoffen. Ihre Konstitution ergiebt sich aus der Naphtalindisulfosäure, aus der sie entsteht. Ihr Verhalten bei der Einwirkung von Natriumamlgam ist dem der vorher beschriebenen Säure vollständig gleich; die Sulfogruppe wird unter den angegebenen Versuchsbedingungen jedesmal glatt abgespalten. —

Wir haben jetzt das Verhalten der 1 . 7 Säure zu beschreiben.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH & (1)\\ SO_3H & (7)\end{matrix}.$$

Diese Verbindung entsteht aus dem Baryumsalz einer α-Naphtoltrisulfosäure von folgender Konstitution



durch Kochen mit Salzsäure. Die Methode zur Darstellung dieser Trisulfosäure, die ebenfalls der Reduktion unterworfen wurde, wird an geeigneter Stelle näher angegeben. Behufs Darstellung dieser 1 . 7 Säure kocht

[1]) Ewer & Pick. D. R.-P. 41934.

man also das Baryumsalz der Trisulfosäure obiger Konstitution mit konzentrierter Salzsäure circa 2 Stunden am Rückflusskühler. Unter dem Einfluss der Salzsäure werden zwei Sulfogruppen abgespalten unter Bildung von Baryumsulfat und es resultiert eine Monosulfosäure von der Stellung 1 . 7. Man filtriert von dem gebildeten schwefelsaurem Baryt ab, verjagt die Salzsäure und dampft bis zur Kristallisation ein.

Das Baryumsalz ist ziemlich leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Es sei nebenbei bemerkt, dass die Säure in ihrem Verhalten ganz mit dem der durch Reduktion der 1 . 4 . 7 Säure dargestellten Monosulfosäure übereinstimmt. Bei dieser wird nämlich die Sulfogruppe in der Stellung 4 eliminiert und es entsteht auf diese Weise ebenfalls die 1 . 7 Verbindung. Die Identität dieser beiden auf verschiedenem Wege hergestellten Körper wurde durch vergleichende Versuche erwiesen und es dürfte daher die Konstitution dieser Verbindung nicht mehr in Zweifel gezogen werden. Das auf die angegebene Weise dargestellte Baryumsalz wurde mit Soda in das Natronsalz übergeführt, von dem entstandenen kohlensauren Baryt abfiltriert und die so erhaltene Lösung des Salzes der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs ausgesetzt. Das Verhalten war das gleiche wie bei den vorher untersuchten Substanzen, die die Sulfogruppe in der 3-Stellung enthielten. Die Abspaltung derselben konnte unter den angegebenen Versuchsbedingungen in der Kälte nicht erreicht werden.

Da beim Kochen des Baryumsalzes der Trisulfosäure mit Salzsäure am Rückflusskühler ein grosser Verlust an Salzsäuregas nicht zu vermeiden war, versuchte ich die Abspaltung der beiden Sulfogruppen durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr im Schiessofen zu bewirken. Es zeigte sich jedoch, dass die Wirkung zu kräftig war, indem nämlich schon bei 120°

sämtliche Sulfogruppen abgespalten wurden unter gleichzeitiger Bildung von Naphtol. —

$C_{10} H_6 \begin{matrix} OH & (1) \\ SO_3 H & (8) \end{matrix}$ α-Naphtolsulfosäure 1 . 8.

Während man im Allgemeinen aus den Amidosäuren durch Diazotieren und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser Oxysäuren erhält, entsteht, wenn sich die Amido- und die Sulfogruppe in der Peri-Stellung befinden nicht die Oxysäure, sondern deren lactonartiges Anhydrid, das sogenannte Naphtosulton. Letzteres verwandelt sich durch Digestion mit wässerigem alkoholischen Ammoniak bei 130° in das Ammoniumsalz [1]). Aus dem Bleisalz kann man mit Schwefelsäure die freie Säure darstellen. Sie kristallisiert aus Wasser, als strahlige Masse mit einem Molekül Kristallwasser und schmilzt bei 106—108°. Auf Zusatz von Eisenchlorid wird sie dunkelgrün gefärbt.

Da mir die Säure ebenfalls als Sulton vorlag, verwandelte ich sie durch Kochen mit Natronlauge in das Natronsalz und unterwarf dieses dem Einfluss des Natriumamalgams. Das Verhalten bei der Reduktion war mit dem der 1 . 4 Säure zu vergleichen. Die Reaktion ging in allen 3 Fällen unter bekannten Versuchsbedingungen glatt von statten. Die Sulfogruppe wurde abgespalten und es erfolgte jeweils eine bedeutende Ausscheidung von α-Naphtol. Es gelingt, die Säure vollständig in kurzer Zeit zu zersetzen.

II.
β-Naphtolmonosulfosäuren.

Während α-Naphtol beim Behandeln mit 2 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei 50—60° lediglich eine

[1]) Ber. d. d. chem. G. XXIc. 731.

Monosulfosäure liefert, liegen die Verhältnisse beim β-Naphtol wesentlich anders. Wird β-Naphtol unter den angegebenen Bedingungen, d. h. mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäure bei 50—60° sulfiert, so erhält man ein Gemenge zweier verschiedener Monosulfosäuren, bestehend aus der 2.6 und der 2.8 Säure. Die Verbindung von der Stellung 2.6 wird gewöhnlich Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure, die 2.8 hingegen Crocëinsäure genannt. Die verschiedenen Trennungsmethoden eignen sich alle nicht zur Reindarstellung, d. h. zur quantitativen Trennung. Diese gelingt nur mit Alkohol vollständig. Zur Darstellung und Trennung verfährt man folgendermassen: Man giesst das nach obigen Angaben erhaltene Sulfurierungsgemisch in Wasser, neutralisiert mit Kalk, filtriert von dem entstandenen Gips ab und dampft bis zur Trockne ein. Das Gemisch der Calciumsalze wird dann mit dem berechneten Quantum Soda in die Natronsalze übergeführt. Nachdem von dem kohlensauren Kalk abfiltriert ist, wird die Lösung der Natronsalze bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Das fein gepulverte Salzgemisch wird dann mit dem 3—4fachen Gewicht 90 % Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Man filtriert den ungelösten Teil noch heiss auf der Saugpumpe ab und erhält so die Schäffer'sche Säure. Zur Gewinnung der Crocëinsäure verdampft man den abfiltrierten Alkohol bis Kristallisation eintritt. —

Schäffers β-Naphtolmonosulfosäure.

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH & (2)\\ SO_3H & (6)\end{matrix}.$$

Die Säure bildet kleine blättrig-farblose Kristalle, die nicht zerfliesslich sind, sich aber in Wasser und Alkohol äusserst leicht lösen, vom Schmelzpunkt 125°.

Das Natronsalz ist in Alkohol unlöslich. Sie teilt die Eigenschaft verschiedener Naphtolsulfosäuren mit Eisenchlorid grün gefärbt zu werden. Die auf obige Weise dargestellte β-Naphtolmonosulfosäure 2.6 wurde der Reduktion unterworfen. In keinem von den drei Fällen war eine Abspaltung der Sulfogruppe zu erreichen; die Verbindung zeigte sich vollständig widerstandsfähig gegen den Einfluss des nascierenden Wasserstoffs. —

$$C_{10}H_6\begin{matrix}OH & (2)\\ SO_3H & (8)\end{matrix}$$ Crocëinsäure.

Die freie Säure bildet ein in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches neutrales Natronsalz, während das saure Salz schwer löslich ist. Sie zersetzt sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung wie einleitend schon erwähnt wurde. Beim Behandeln mit Natriumamalgam lieferte sie unter starker Entbindung von schwefeliger Säure beträchtliche Mengen β-Naphtol. Die Sulfogruppe wird sehr leicht abgespalten, es gelingt die vollständige Zersetzung in kürzester Zeit.

Sulfoderivate der Naphtylamine.

Bei der Reduktion der Naphtylaminsulfosäuren macht sich eine unangenehme Eigenschaft derselben geltend, nämlich ihre schwere Löslichkeit in kaltem Wasser. Man ist deshalb gezwungen, entweder in heisser Lösung zu arbeiten oder die betreffenden Säuren in Form ihrer Alkalisalze, d. h. in alkalischer Lösung zu reduzieren. Da die Alkalisalze in überschüssigem Alkali ebenfalls sehr schwer löslich sind, so muss man dafür Sorge tragen, dass das entstehende Alkali immer beseitigt wird. Man erreicht dies am einfachsten durch ständiges Einleiten von Kohlensäure, oder durch zeitweisen Zusatz verdünnter Salzsäure. Bei diesem Säurezusatz darf die Amidosäure

sich jedoch nicht ausscheiden, da sie in ungelöstem Zustande sehr schwer reduzierbar ist. Es kamen ebenfalls 2 oder 4 % Lösungen zur Verwendung.

Wir betrachten zunächst das Verhalten einiger Derivate des α-Naphtylamins.

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 & (1) \\ SO_3H & (3) \end{matrix}.$$

Eine genaue Beschreibung nebst Darstellungsmethode ist bei der entsprechenden Oxysäure gegeben worden. Es sei nur wiederholt, dass sie aus der Amido-ε-Säure durch Kochen mit 75 % Schwefelsäure entsteht.

Das Resultat bei der Einwirkung von Natriumamalgam ist folgendes: Bei kurzer Einwirkungsdauer und in der Kälte konnte die Abspaltung der Sulfogruppe nicht erzielt werden; sie verhielt sich also wie andere Verbindungen, die die Sulfogruppe in der β-Stellung enthalten. Nach längerer Einwirkung jedoch war die Bildung geringerer Mengen Naphtylamin zu konstatieren. Wir haben bei der 1.3 Oxysäure schon gesehen, dass sich die substituierende Sulfogruppe in der Stellung 3 reaktionsfähiger erwies als in den andern β-Stellungen; hier finden wir dies bestätigt. Eine weitere Bestätigung erhalten wir bei der Reduktion der Oxy- und Amido-R-Säure. —

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 & (1) \\ SO_3H & (4) \end{matrix}$$ Naphtionsäure.

Man stellt die Naphtionsäure durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit 4—5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 100—110° her. Sie bildet, aus heissem Wasser kristallisiert, kleine glänzende Nadeln. In kaltem Wasser ist sie ungemein schwer, etwas mehr in heissem Wasser löslich. Die Lösung der freien Säure sowohl als auch ihrer Alkalisalze fluoresciert blau. Mit Eisenchlorid versetzt, entsteht eine braune Fällung. Was die Reaktionsfähigkeit der Sulfogruppe betrifft, so stimmt die-

selbe mit der der entsprechenden Oxysäure vollständig überein. In alkalischer Lösung war sofort die Ausscheidung von α-Naphtylamin bemerkbar und beim Ansäuern der alkalischen Lösung entwichen Ströme von schwefeliger Säure. Eine gesättigte heisse Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Natriumamalgam versetzt. Der sofort auftretende Geruch nach Schwefelwasserstoff bewies die Elimination des Schwefelsäurerestes. Beim nachfolgenden Übersättigen mit Soda wurde eine Fällung erzeugt, die sich als Naphtylamin erwies.

$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\ (1)\\SO_3H\ (5)\end{matrix}$ 1 . 5 . α-Naphtylaminsulfosäure.

Von den mannigfach angegebenen Darstellungsmethoden sei hier nur eine erwähnt, nämlich die technisch angewandte. Man geht da von dem salzsauren Salz des Naphtylamins aus und sulfiert mit rauchender Schwefelsäure von 20—25 % Anhydridgehalt bei 0°.

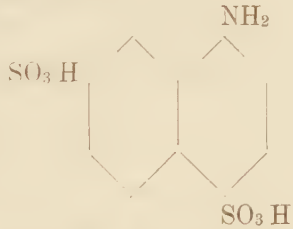
Die Säure bildet aus mikroskopischen Nadeln bestehende Flocken. Sie ist in heissem Wasser leichter löslich als die vorher beschriebene Naphtionsäure und in kaltem ebenfalls sehr schwer, kann daher aus Wasser umkristallisiert werden. Die verdünnten Lösungen der Säuren fluorescieren gleichfalls blau.

Bei der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff konnte sofort die Bildung von Naphtylamin nachgewiesen werden. Die Elimination der Sulfogruppe gelang in allen 3 Fällen sehr glatt und vollständig. In alkalischer Flüssigkeit war ohne Anwendung von Kohlensäure nach 1 stündiger Einwirkung keine Spur der Sulfosäure mehr zu konstatieren. —

$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\ (1)\\SO_3H\ (7)\end{matrix}$ 1 . 7 α-Naphtylaminsulfosäure.

Zu ihrer Darstellung nitriert man β-Naphtalinsulfo-

säure und wandelt das Gemenge der drei entstandenen Nitrosulfoverbindungen in die Baryumsalze um; diese zeichnen sich durch eine verschiedenartige Löslichkeit in Wasser aus. Man isoliert das am leichtesten Lösliche und führt es durch darauffolgende Reduktion in die entsprechende Amidosäure über. Die freie Säure kristallisiert mit einem Molekül Wasser. Charakteristisch ist das Zinksalz, das gelbe glänzende Nadeln bildet und in überschüssiger Chlorzinklösung sehr schwer löslich ist. Dieselbe Säure wurde auch aus einer Disulfoverbindung folgender Konstitution



durch Behandeln mit Amalgam erhalten. Die Sulfogruppe wurde analag der Naphtolsulfosäure von der Stellung 1.7 nicht abgespalten, sie zeigte sich vollständig widerstandsfähig.

$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\ (1)\\SO_3H\ (8)\end{matrix}$. Amido-Naphtalinsulfosäure S.

Sie entsteht durch Reduktion des durch Nitrieren von z-Naphtalinsulfosäure erhaltenen Gemenges zweier Nitrosulfosäuren und Trennung der Amidoverbindungen mittelst der Natronsalze. Das schwerer lösliche ist das Natronsalz der 1.8 Verbindung, die also beide Substituenten in der Peristellung enthält. Die reine Säure bildet weisse luftbeständige Nadeln. Sie ist in Wasser noch schwerer löslich als die Naphtionsäure. Die kalt gesättigte Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid eine langsam entstehende violette Färbung, die durch weiteren Zusatz missfarbig wird. Ihre Diazo-

verbindung kristallisiert in schönen Prismen von grünlich gelber Farbe, die beim Erhitzen nicht verpuffen, sondern in Sulton übergehen. Das Verhalten bei der Einwirkung von Natriumamalgam gab abermals eine glänzende Bestätigung von der grossen Beweglichkeit der Sulfogruppe in der α-Stellung. Das mir vorliegende Sulton wurde durch Erhitzen mit Natronlauge in das Natronsalz übergeführt. In allen Fällen unter den wiederholt angegebenen Versuchsbedingungen wurde die Sulfogruppe glatt abgespalten und α-Naphtylamin regeneriert. Die vollständige Umwandlung der Säure ist bald erreicht.

β-Naphtylaminsulfosäuren.

$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\ (2)\\SO_3H\ (5)\end{matrix}$ Dahl's Säure oder γ-Monosulfosäure genannt.

Kurzes Erwärmen von β-Naphtylamin mit 3 Teilen rauchender Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt bis auf 85° liefert als Hauptprodukt obige Säure, neben geringen Mengen isomerer Verbindungen. Man gewinnt daraus reine γ-Säure, indem man die Natronsalze darstellt und mit Alkohol auskocht. Der in den Alkohol übergegangene Teil wird in die Baryumsalze übergeführt und aus dem leichter löslichen Teil derselben, die γ-Säure gewonnen. Man kann Dahl's Säure auch in der Weise rein gewinnen, dass man das Sulfurierungsprodukt direkt in Calcium- oder Baryumsalze umwandelt und den leicht löslichen Teil isoliert. Diese Amidosulfosäure ist in kaltem Wasser ungemein schwer, in heissem kaum mehr löslich. Ihre Salze hingegen sind in Wasser grossenteils leicht löslich. Die Lösung der freien Säure sowohl, als die ihrer Salze fluorescieren rotblau. Kalt alkalisch, mit als auch ohne Anwendung von Kohlensäure, der Reduktion unter-

worfen, findet eine sofortige Ausscheidung von Naphtylamin statt; die vollständige Zerlegung der Verbindung in ihre Komponenten ist in Kürze erreicht. Beim Ansäuren war eine bedeutende Entwickelung von schwefeliger Säure bemerkbar.

β-Naphtylaminderivate 2.6 und 2.8. Wird β-Naphtylamin mit 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure bei 100—110° circa 6 Stunden behandelt, so bilden sich zwei isomere Monosulfoderivate von der Stellung 2.6 und 2.8. Wenn sich das Sulfurierungsgemisch ziemlich klar in Natronlauge löst, giesst man es in Wasser, saugt die sich ausscheidenden Sulfosäuren ab und löst sie behufs Reinigung in Ammoniak. Von etwa ausgeschiedenem unsulfiertem Naphtylamin wird abfiltriert und dann die Sulfosäuren durch Übersättigen mit einer Mineralsäure wieder ausgefällt. Man trocknet und wägt das Säuregemisch, führt es hierauf mit dem berechneten Quantum Soda in die Natronsalze über und dampft abermals bis zur vollständigen Trockne ein. Das Salzgemisch wird fein pulverisiert und mit dem 6fachen Gewicht 90% Alkohols 2 Stunden am Rückflusskühler ausgekocht. Der in Alkohol unlösliche Teil ist die 2.8 Verbindung, man filtriert ihn heiss mit der Saugpumpe und destilliert behufs Gewinnung der 2.6 Säure den Alkohol ab.

$C_{10}H_5\overset{NH_2}{\underset{SO_3H}{}}\overset{(2)}{\underset{(6)}{}}$ Schäffer's β-Naphtylaminsulfosäure.

Als freie Säure ist sie in Wasser sehr schwer löslich, ihre Lösung zeigt eine blaue Fluorescenz. Die Salze sind in Wasser nicht sehr leicht löslich und schön kristallisierend. Die Säure selbst wie ihre Salze sind silberglänzend. Sie wurde zuerst kalt als Natronsalz der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs ausgesetzt. Ohne Anwendung von Kohlensäure schied sich nach einiger Zeit ein Niederschlag aus, die Extraktion mit

Äther ergab jedoch kein Naphtylamin; es hatte sich lediglich das in der gebildeten Natronlauge schwer lösliche Salz wieder ausgeschieden. Beim Einleiten von Kohlensäure war diese Ausscheidung nicht bemerkbar Es wurde angesäuert, das Auftreten von schwefeliger Säure war hierbei nicht zu konstatieren; es bildet sich ein Niederschlag, der die freie Amidosäure darstellte. Dann wurde dieselbe Säure in Natronlauge gelöst und heiss auf dem Wasserbad längere Zeit mit dem Reduktionsmittel behandelt. Hierbei war eine reichliche Ammoniakentwickelung bemerkbar; das Präparat wurde auf seine Reinheit geprüft, es enthielt jedoch keine nachweisbare Menge Ammoniak. Es musste also notwendigerweise die Elimination der Amidogruppe erfolgt sein. Hier könnten nun zwei Fälle denkbar sein: Entweder die Amidogruppe wird abgespalten, sie addiert Wasserstoff und geht dadurch in Ammoniak über, während Wasserstoff an ihre Stelle tritt. Es müsste in dem Fall ein Naphtalinderivat entstehen — oder die Elimination geht unter Wasseraufnahme vor sich; es bildet sich dann ebenfalls Ammoniak, während die Naphtylaminverbindung in ein Naphtolderivat übergeht gemäss folgender Gleichung:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \end{cases} + HOH = C_{10}H_6 \begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases} + NH_3.$$

Um nun den Nachweis zu führen, welche von den beiden Reaktionen eingetreten waren, wurden fünf Gramm der Säure alkalisch auf dem Wasserbad reduziert. Nach 2stündiger Einwirkung hatte die Ammoniakentwickelung aufgehört; die Reaktion wird unterbrochen, man säuert an und bemerkt eine so minimale schwefelige Säureentwickelung, dass man sofort sagen kann, die Elimination der Sulfogruppe ist nicht erfolgt. Es scheidet sich keine Naphtylaminsulfosäure mehr aus. Die Lösung wird eingedampft bis zur Ausscheidung von Kochsalz,

von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und man erhält nun bei weiterem Eindampfen eine blättrig kristallinische Masse, die sich nach dem Umkristallisieren aus wenig Wasser, worin sie sehr leicht löslich ist, als Schäffer's β-Naphtolsulfosäure erweist.

Der Schmelzpunkt von 125°, sowie ihre Kombination mit Diazoverbindungen stimmt mit der der Schäffer'schen Säure überein.

Auch die charakteristische Reaktion mit Natriumnitrit — die violette Färbung, trat ein. Zwecks Nachweis von eventuell noch vorhandener Amidosäure wurde zu diazotieren versucht; es war aber keine Kombination mehr hervorzubringen. Die Amidosäure war also vollständig in die entsprechende Oxysäure umgewandelt. Unter Zuhülfenahme von Kohlensäure war das gleiche Verhalten nachweisbar. —

$$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2 & (2)\\ SO_3H & (7)\end{matrix}$$ Amido-F-Säure.

Die Amido-F-Säure wird am Einfachsten aus der Cassella'schen Naphtolsulfosäure F durch Erhitzen mit Ammoniak gewonnen. Sie ist in lauwarmen Wasser weit leichter löslich als die Brönner'sche Säure 2 . 6 und kristallisiert daraus in langen glänzenden Nadeln, die beim Kochen mit Wasser in ein Pulver zerfallen. Die Lösungen fluorescieren rotviolett; das Natronsalz ist ziemlich schwer löslich und kristallisiert ebenfalls in Nadeln. Das Kalksalz kristallisiert mit 6 Molekülen Wasser in blaufluorescierenden Blättchen. Die charakteristische Diazoverbindung stellt Prismen dar, die im auffallenden Licht orangerot, im durchfallenden farblos erscheinen. Was das Verhalten bei der Reduktion betrifft, so war im Vergleich zur 2 . 6 Säure nichts Neues zu bemerken. Die Elimination der Sulfogruppe konnte ebenfalls nicht erreicht werden. Bei der Einwirkung in der Hitze

wurde auch die Amidogruppe abgespalten und es bildete sich unter Wasseraufnahme die korrespondierende Oxy-F-Säure. Der einzige Unterschied dürfte vielleicht das Auftreten einer etwas grösseren Quantität schwefeliger Säure sein, und es gelang demgemäss etwas Naphtylamin zu extrahieren. Man kann auch hier die Amidogruppe bei genügender Einwirkungsdauer vollständig durch die Hydroxylgruppe ersetzen.

$C_{10}H_6\begin{matrix}NH_2\ (2)\\SO_3H\ (8)\end{matrix}$. Badische β-Naphtylaminsulfosäure.

Die sogenannte badische Säure, der in Alkohol unlösliche Teil des Natronsalzgemisches der Säuren, die beim Sulfieren des β-Naphtylamins entstanden, kristallisiert in Nädelchen oder Prismen. Sie ist in kaltem Wasser und in Alkohol sehr schwer löslich.

Das Natronsalz, das aus Wasser in grossen Prismen oder in Blättchen kristallisiert, ist in Alkohol nahezu unlöslich. Die mehrfach erwähnte blaue Fluorescenz ist auch dieser Verbindung eigen.

Ihr Verhalten bei der Einwirkung des Reduktionsmittels bewies nochmals die Richtigkeit des in der Einleitung erwähnten Satzes. In alkalischer Lösung schied sich sofort eine Menge Naphtylamin ab und beim Ansäueren war eine mächtige Entwickelung von schwefeliger Säure bemerkbar. Es konnte die vollständige Zersetzung erzielt werden. Fassen wir nun die bei den einzelnen Säuren gemachten Beobachtungen bezüglich der Beweglichkeit der Sulfogruppen zusammen, so kommen wir zu folgendem Schlusse:

Die Elimination der Sulfogruppe gelingt nur dann mit Leichtigkeit in verdünnter wässeriger Lösung, wenn sich die Sulfogruppe in der α-Stellung befindet.

Ferner: In der Hitze kann die Sulfogruppe bei den β-Derivaten bei sehr langer Einwirkung in einigen

Fällen ebenfalls durch Wasserstoff ersetzt werden. Die Amidosäuren gehen hierbei meistens unter Wasseraufnahme und unter Ammoniakentbindung in die entsprechenden Oxysäuren über.

Anwendung und fernere Bestätigung dieses Satzes.

Mit Hülfe der so gewonnenen Resultate wurde nun die Konstitutionsbestimmung der beim Nitrieren von β-Naphtylaminsulfosäure 2.8 entstehenden Nitroverbindung versucht. Dann werden wir die Einwirkung von Natriumamalgam auf Di- und Trisulfosäuren des Naphtols und Naphtylamins ausdehnen, um eine weitere Bestätigung obigen Satzes zu erhalten.

Es ist bis jetzt nicht bekannt gewesen, dass man Nitronaphtylaminsolfosäuren durch direktes Nitrieren von Naphtylaminsulfosäuren darstellen kann, da ja bekanntlich häufig bei dieser Operation die Sulfogruppe durch eine Nitrogruppe ersetzt wird. Gewisse Sulfosäuren des β-Naphtylamins lassen sich jedoch, wie jetzt gefunden worden ist in Nitro-β-Naphtylaminsulfosäure überführen, wenn man sie in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, der Einwirkung starker Salpetersäure unterwirft. Die so entstehenden Nitroamidosäuren besitzen die unerwartete Eigenschaft auf Wolle aus schwach sauerem Bade mit schön gelber Farbe aufzufärben. Ich gebe im nachstehenden die Beschreibung der Darstellung dieser Nitrosäure, wie sie in der Patentschrift angegeben ist [1]). Ein Teil badische Naphtylaminsulfosäure, nach der beschriebenen Art hergestellt, wird in 10 Teile konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und unter Kühlung mit einer Mischung der berechneten Menge konzentrierter Salpetersäure und 4 Teilen englischer Schwefelsäure langsam versetzt. Hierbei färbt die Masse sich braun.

Immerheisser D. R.-P. 57023.

Die Reaktion geht aber sehr langsam von statten; nach etwa 12 Stunden wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich die Nitronaphtylaminsulfosäure ausscheidet, die abfiltriert und ausgewaschen wird. Zur weiteren Reinigung führt man sie in ihr Ammoniaksalz über, welches aus der konzentrierten Lösung in braunroten oder roten Nädelchen auskristallisiert. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich. Durch Übersättigen der wässerigen Lösung dieses Salzes mit konzentrierter Mineralsäure erhält man die freie Nitro-β-Naphtylamin-α-Sulfosäure in Form eines schwach gefärbten blass gelblichbraunen Niederschlages. Sie färbt Wolle und Seide, wie angegeben mit gelber Farbe und ist verschieden von den seither beschriebenen Nitronaphtylaminsulfosäuren. Es war mir jetzt die Aufgabe gestellt, die Konstitution dieser Nitrosäure zu bestimmen, beziehungsweise die Ortsstimmung der Nitrogruppe durchzuführen.

Dies wäre auf folgende Art zu erreichen:

Man könnte die Nitrosäure durch Reduktion in die Diamidoverbindung überführen und hierauf die Sulfogruppe, da sie ja in einer α-Stellung steht, eliminieren. Auf diese Weise würde man zu einem Naphtylendiamin gelangen; da nun die 10 möglichen isomeren Naphtylendiamine alle bekannt sind, so könnte man durch Vergleichen der Eigenschaften die Konstitution des Diamins feststellen. Hieraus ergäbe sich dann die Stellung der Nitrogruppe bei der Nitrosäure. Zur Durchführung dieser Versuche verfährt man wie folgt:

Die Lösung des Ammoniaksalzes der auf obige Weise dargestellten Nitro-β-Naphtylamin-α-Sulfosäure wird am besten in eine stark saure Zinkchlorürlösung gegossen. Die braune Farbe verschwindet hierbei; nachdem die Reduktion beendet, d. h. die Lösung vollständig farblos ist, giesst man das Reaktiongemisch in konzentrierte

Salzsäure, oder man leitet, was vorteilhafter ist, Salzsäuregas ein. Es scheidet sich dann das in Salzsäure schwerlösliche salzsaure Salz der Diamidosulfosäure aus. Man saugt ab; das Kristallgemisch erwies sich zinnhaltig. Das Zinn wurde mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Lösung bis zur Kristallisation eingedampft. Ich gehe auf die Charakterisierung der bis jetzt noch nicht beschriebenen Verbindung nicht näher ein. Die auf obige Art dargestellte Diamidosäure wurde in der früher angegebenen Weise in salzsaurer Lösung der Einwirkung des nascierenden Wasserstoffs unterworfen. Eine sofortige Entwickelung von schwefeliger Säure war Beweis genug, dass die Abspaltung der Sulfogruppe glatt vor sich ging. Nachdem diese Entwickelung aufgelöst hatte, wurde die saure Reaktionflüssigkeit mit Soda übersättigt, wobei sich das Naphtylendiamin ausschied, das ausgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Eine Schmelzpunktsbestimmung zeigte, dass die Substanz bei 214° unter teilweiser Zersetzung schmolz. Es giebt nur ein Naphtylendiamin das über 200° schmilzt, nämlich die 2.6 Verbindung. Zur Kontrolle wurde 2.6 Diamidonaphtalin aus der entsprechenden Dioxyverbindung durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 200° dargestellt. Die Eigenschaften dieser beiden Körper stimmten vollständig überein. Das aus Dioxynaphtalin erhaltene Diamin schmolz bei 216° ebenfalls unter Zersetzung. Die freie Base zeigt noch folgende charakteristische Reaktionen: Mit wenig Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Diamins zuerst grün und beim Erwärmen blau, bei weiterem Zusatz bildet sich kein Niederschlag, auch nicht beim Kochen; mit Kaliumbichromat entsteht eine dunkelgrüne Fällung. Wenig Bromwasser oder Chlorkalksolution bringt dieselben Farbenreaktionen hervor, bei weiterem Zusatz jedoch scheidet sich ein brauner amorpher Niederschlag aus.

Die freie Base bräunt sich an der Luft. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Essigäther; behufs weiterer Reinigung für die Analyse wurde sie deshalb nochmals in Salzsäure gelöst, mit Soda wiederum ausgefällt, abfiltriert und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse die für ein Diamin von der Theorie geforderten Zahlen.

Angewandt 0,2594 gr Substanz lieferten 0,808 gr CO_2 und 0,153 gr H_2O, entsprechend:

C	75,72 %	Theoretisch:	C 75,9 %.
H	6,5 %		H 6,32 %.

Das salzsaure Salz in Wasser leicht, in überschüssiger Salzsäure sehr schwer löslich, kristallisiert in Nadeln. Das Sulfat ist in Wasser nahezu unlöslich.

Da die Acetylverbindung des Diamins noch nicht beschrieben ist, so führe ich kurz Folgendes an:

Bringt man das Diamin mit Essigsäureanhydrid zusammen, so erwärmt sich die Lösung von selbst; man kocht einmal auf und giesst das Reaktionsprodukt in Wasser. Hierbei scheidet sich die Diacetylverbindung aus, man saugt ab und kristallisiert sie aus Eisessig, worin sie ziemlich schwer löslich ist, um. Sie bildet feine, etwas braun gefärbte Nadeln, die, wie die freie Base, ebenfalls nicht sehr beständig sind. Bei längerem Stehen an der Luft tritt Bräunung ein. Eine Analyse rechtfertigte die Formel:

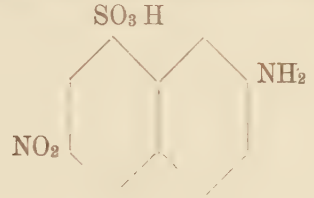
$$C_{10}H_6 \begin{matrix} NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}.$$

0,1524 gr Substanz lieferten 0,104 gr CO_2 und 0,0783 gr H_2O entsprechend:

C	= 69,3 %	Theoretisch:	C = 69,42 %
H	= 5,7 %.		H 5,8 %.

Wir erhielten also bei der Konstitutionsbestimmung schliesslich ein Naphtylendiamin von der Stellung 2 . 6.

Folglich muss die Nitrogruppe beim Nitrieren in die Stellung 6 eingetreten sein. Der Nitro-β-Naphtylamin-α-Sulfosäure käme hiernach folgende Konstitution zu:



Nachdem die Konstitutionsbestimmung der Nitrosäure durchgeführt ist, wollen wir die Anwendung des Satzes auf einige Di- und Trisulfosäuren ausdehnen.

NH_2 (1)
$C_{10} H_5 SO_3 H$ (3) ε-Amidodisulfosäure 1 . 3 . 8.
$SO_3 H$ (8)

Bildung durch Sulfurierung von Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Nitrierung des Sulfurierungsgemisches und Reduktion der hierbei entstandenen 2 Nitrodisulfosäuren. Durch Umwandlung der erhaltenen Amidoverbindungen in die Natronsalze und Kristallisation der Letzteren erhält man in den leichter löslichen Teilen die ε-Säure. Sie bildet fettglänzende Schuppen, das saure Natronsalz lange Nadeln, die ziemlich schwer löslich sind. Die aus dem Natronsalz gewonnene Diazoverbindung bildet hübsche weisse Nädelchen, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Meine Vermutung, dass sich aus dieser ε-Säure die 1 . 3 Amidomonosulfosäure bilden würde, fand ich vollkommen bestätigt. In Natronlauge gelöst und kalt mit Natriumamalgam in Berührung gebracht, fand eine rasche Zersetzung des Amalgams statt, ohne dass eine entsprechende Wasserstoffentwickelung bemerkbar war; nachdem diese Entwickelung kräftiger geworden war, wurde

die Flüssigkeit abgegossen, mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Hierbei schied sich unter starker Entbindung von schwefeliger Säure eine weisse, kristallinische Masse aus; sie wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkristallisiert. Die Analyse ergab die für die Monosulfosäure berechnete Menge Schwefel:

0,514 gr Substanz lieferten 0,531 gr $BaSO_4$ entsprechend:

14,16 % S. Berechnet: 14,34 % S.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem sehr viel leichter löslich und bildet im Gegensatz zur 1.8 Säure ein leicht lösliches Natron- und Ammoniaksalz. Wie denn überhaupt ihre Eigenschaften mit denen der aus der ε-Säure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen 1.3. Amidosäure übereinstimmen. Sie kombiniert unecht mit Diazoverbindungen; die Salze des Kupfers und Quecksilbers sind äusserst leicht löslich, während das Bleisalz, durch Übersättigen des Natronsalzes mit Bleiacetat erhalten, eine harzige Masse darstellt. Die Säure reduziert Silbernitrat in der Wärme.

$$C_{10}H_4\begin{matrix}OH\ (1)\\SO_3H\ (2)\\SO_3H\ (4)\\SO_3H\ (7)\end{matrix}$$ α-Naphtoltrisulfosäure.

Zur Darstellung dieser Trisulfosäure, die anfänglich aus einem technisch dargestellten Sulfurationsgemisch mit Hülfe ihres Baryumsalzes gewonnen wurde, verfährt man folgendermassen: 100 Gramm fein gepulvertes α-Napthol werden in die gleiche Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Das Naphtol löst sich unter Erwärmung auf und bildet α-Naphtolsulfosäure 1.2. In diese Lösung giesst man langsam unter Umrühren das doppelte Gewicht, also 200 Gramm rauchende

Schwefelsäure von 75 % Anhydridgehalt. Die Masse erhitzt sich hierbei noch mehr, geht aber bei einiger Vorsicht nicht über 100° hinaus. Giesst man die rauchende Säure zu rasch zu, so steigt die Temperatur viel höher und es wird ein grosser Teil der Substanz verkohlt. Man lässt nun so lange stehen bis eine Probe in Wasser gelöst, beim Erhitzen mit Salpetersäure kein Dinitronaphtol mehr ausscheidet, sondern die Flüssigkeit sich nur noch gelb färbt, in Folge Bildung von Naphtolgelb S. Hierauf giesst man die Masse in circa 5—6 Liter Wasser, kocht auf und neutralisiert anfänglich mit angeschlämmtem Ätzbaryt, später mit Baryumkarbonat, bis bei weiterem Zusatz kein Aufbrausen mehr bemerkbar ist. Es scheidet sich eine Masse Baryumsulfat ab; man hält einige Zeit im Kochen damit der feine Niederschlag kristallinisch wird und lässt dann absitzen. Nachdem dies geschehen ist und die Flüssigkeit vollständig klar geworden, zieht man sie mit einem Heber ab. Das Baryumsalz bringt man auf's Koliertuch, lässt abtropfen, wäscht mit Wasser nach und giebt dies zu dem Hauptquantum. Es wird nun eingedampft, bis das normale trisulfosaure Baryum auszukristallisieren beginnt. In der Hitze scheiden sich feine weisse flimmernde Blättchen aus, beim Erkalten aber bildet sich ein feiner Niederschlag, der nicht abgesaugt werden kann. Man filtriert durch ein Faltenfilter und schmiert den feinen zurückbleibenden Brei auf Trockenteller. Einmal ausgeschieden, löst sich das Baryumsalz ungemein schwer. Zur Beseitigung eventuell noch vorhandener Disulfosäure wurde nochmals mit Wasser ausgekocht und wie vorher zur Trockene gebracht. Nachdem beim Trocknen bei 120° konstantes Gewicht erreicht war, wurde es mit dem berechneten Quantum Pottasche in das Kalisalz übergeführt. Dieses ist, wie die meisten anderen Salze, im Wasser ungemein leicht löslich; die Lösung muss

deshalb vollständig eingedampft werden. Das so gewonnene Kaliumsalz wurde nun in saurer Lösung der Reduktion unterworfen. Die Abspaltung der Sulfogruppe war an dem Auftreten von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff leicht zu erkennen. Da man aber keinen Anhaltspunkt hat, wann die Reaktion zu Ende ist, wurde dieselbe nach 5 Minuten unterbrochen, um nicht auch noch die andere Sulfogruppe durch allzulange Einwirkung teilweise zu eliminieren. Die saure Reaktionsflüssigkeit wurde bis zur Krisallisation eingedampft. Beim Abkühlen erstarrte dieselbe zu einem weissen Kristallbrei, der wesentlich aus disulfosaurem Salz bestand. Man saugt ab und entfernt durch mehrmaliges Umlösen die verunreinigenden Salze grossenteils; dies gelingt jedoch nicht vollständig; das Salz zeigte immer noch einen geringen Chlorgehalt. Eine Schwefelbestimmung zeigte, dass eine Sulfogruppe eliminiert war. Es hatte sich eine Disulfosäure gebildet.

0,5001 gr Substanz lieferten 0,7319 $BaSO_4$ - 20,00 % S;
theoretisch 18,7 %.

Berechnet auf das saure Kaliumsalz:

$$C_{10}H_5(OH)(SO_3H)SO_3K.$$

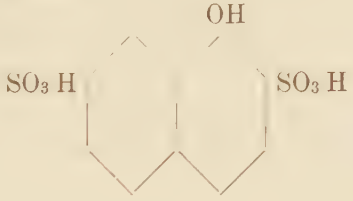
Der Mehrgehalt von 1,3 % Schwefel ist jedenfalls auf eine geringe Beimengung nicht reduzierter Trisulfosäure zu rechnen. Da das Baryumsalz dieser Disulfoverbindung sehr leicht löslich ist und in Folge davon schlecht kristallisiert, wurde Zwecks Analyse das Zinksalz auf folgende Art dargestellt. Man giesst die konzentrierte Lösung des Kaliumsalzes in eine konzentrierte heisse Chlorzinklösung, beim Abkühlen bildet sich ein dicker Brei von dem in überschüssiger Chlorzinklösung schwer löslichen Zinksalz. Das Salz wurde nochmals umkristallisiert, erwies sich jedoch hiernach noch chlor-

haltig von beigemengtem Chlorzink; nach dem Auskochen mit absolutem Alkohol restierte ein absolut chlorfreies Produkt, das bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

0,3753 gr Substanz lieferten 0,081 Zn entsprechend 17,4 % Zn; theoretisch 17,7 %. Berechnet auf das normale Zinksalz

$$C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\SO_3\\SO_3\end{matrix}\!\!\rangle Zn.$$

Das hykroskopische Zinksalz ist äusserst leicht löslich in kaltem Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol. Wir haben hier also eine neue bis jetzt noch nicht dargestellte α-Naphtoldisulfosäure vor uns, auf deren Beschreibung ich jedoch nicht näher eingehe. Die entsprechende Amidoverbindung ist von Kalle & Comp.[1]) aus der Amidotrisulfosäure durch Erhitzen mit Wasser auf 230° erhalten worden. Der Oxysäure kommt also folgende Konstitution zu:



$$C_{10}H_5\begin{matrix}OH\ (1)\\SO_3H\ (4)\\SO_3H\ (7)\end{matrix}.$$

Die α-Naphtolsulfosäure 1.2.7 wurde aus einem technischen Sulfurierungsgemisch mittelst Kochsalz abgeschieden.

Das Natronsalz ist in Wasser sehr leicht, in Kochsalzlösung dagegen sehr schwer löslich.

Man saugt den ausgeschiedenen Krystallbrei ab und

[1]) P. A. K. 8883. 91.

kristallisiert aus 80 % Alkohol um. Es resultiert dann ein chlorfreies Produkt, das bei der Analyse folgenden Schwefelgehalt ergab:

0,4515 gr Substanz lieferten 0.7718 gr $BaSO_4$ entsprechend 20,58 % S: theoretisch auf das saure Natronsalz berechnet $C_{10}H_5\begin{matrix}OH\\SO_3Na\\SO_3H\end{matrix}$ = 20,91 %.

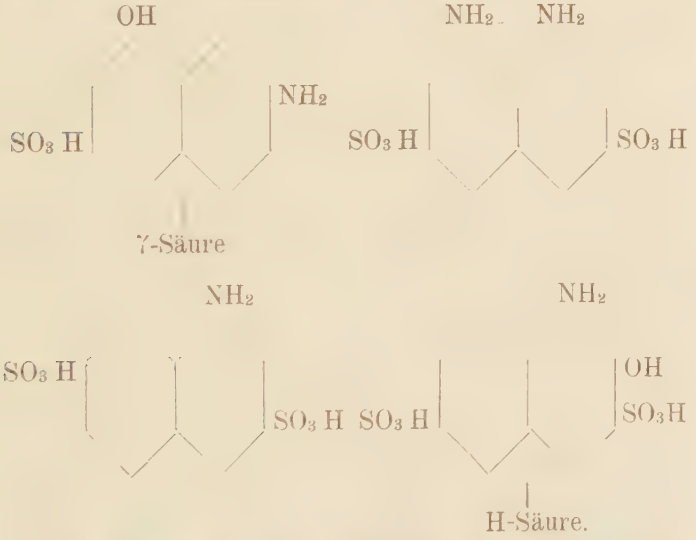
Das Zinksalz scheidet sich in Form eines Kristallbreies aus, wenn man die Lösung des Natronsalzes in eine konzentrierte Chlorzinklösung giesst; beim Umkristallisieren liefert es lange feine Nadeln. Die Säure wurde wie üblich der Reduktion unterworfen und ein sofortiges Auftreten von schwefeliger Säure lieferte den Beweis, dass die Sulfogruppe abgespalten wurde; nachdem diese Entwickelung beendet war, wurde die Reaktionsflüssigkeit eingedampft und die Säure isoliert. Sie zeigte alle Eigenschaften der durch Erhitzen des trisulfosauren Baryums erhaltenen Monosulfosäure, kombiniert mit Diazoverbindungen gleichfalls unecht, im Gegensatz zur 1 . 4 Säure und bildet in alkalischer Lösung Disazofarbstoffe. Es wurde also die Sulfogruppe in der Stellung 4 eliminiert. —

$C_{10}H_5\begin{matrix}OH\ (1)\\SO_3H\ (2)\\SO_3H\ (4)\end{matrix}$ α-Naphtoldisulfosäure 1 . 2 . 4

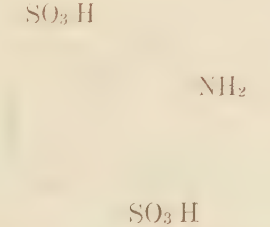
entsteht beim Sulfurieren von α-Naphtol mit viel rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur, jedenfalls unter 100° bis eine Probe des Sulfurierungsgemisches mit Diazoverbindung keinen Farbstoff mehr liefert. Neben Disulfosäure dürfte hierbei stets Trisulfoverbindung von der Stellung 1 . 2 . 4 . 7 entstehen. Die Säure liefert keine Nitrosoverbindung und geht bei Behandlung mit Salpetersäure glatt in Binitronaphtol über. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam wurde die Sulfogruppe

in 4 eliminiert und es resultierte Schäffer's α-Naphtolmonosulfosäure. —

Einen weiteren Beweis für die geringe Reaktionsfähigkeit der Sulfogruppe in der β-Stellung lieferten folgende von der Farbenfabrik von L. Cassella & Comp. dargestellten Verbindungen:



Im Gegensatz hierzu entsteht aus β-Naphtylamindisulfosäure C,



erhalten durch Nitrieren von 1.5 Naphtalindisulfosäure beim Behandeln mit Natriumamalgam direkt β-Naphtylamin.

Die einzigen Beispiele, wo eine grössere Reaktionsfähigkeit der Sulfogruppe in der β-Stellung allerdings auch nur unter Mitwirkung der Wärme zu beobachten war, dürften wohl die Amido- und die Oxy-R-Säure sein. Hier wurde nämlich relativ leicht eine Sulfogruppe in der β-Stellung eliminiert und zwar stets die, die mit der Amido- oder Hydroxyl-Gruppe in demselben Kern stand.

$$\begin{matrix} NH_2\ (2) \\ C_{10}H_5SO_3H\ (3) \\ SO_3H\ (6) \end{matrix}$$ Amido-R-Säure.

Zu ihrer Darstellung erhitzt man die nachher zu beschreibende Oxy-R-Säure mit wässerigem Ammoniak auf 200—250°.

Die Säure ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leichter. Ihre Diazoverbindung, die ebenfalls schwer löslich ist, kristallisiert in schönen hellgelben Nadeln. Mit Diazoverbindungen kombiniert sich die Säure zu schönen Farbstoffen. Sie wurde zuerst in heisser angesäuerter Lösung der Reduktion unterworfen; das Auftreten von Schwefelwasserstoff zeigte die Entfernung der Sulfogruppe an. Nach kurzer Einwirkung wurde die Reaktion unterbrochen und die Flüssigkeit etwas eingedampft. Nach dem Erkalten kristallisierte eine Verbindung aus, die nach dem Behandeln mit Nitrit mit Sulfosäure kombinierte; es musste also eine Amidoverbindung sein. Die Analyse ergab 17,15 % Schwefel; da eine Monosulfosäure des Naphtylamins nur 14,43 % Schwefel enthält, war anzunehmen, dass die Reaktion noch nicht zu Ende war. Die weitere Untersuchung des Produktes ergab dann, dase es Brönner'sche Säure, also 2.6 β-Naphtylaminsulfosäure war; demgemäss war die Sulfogruppe in der Stellung 3 entfernt worden.

Hierauf wurde dieselbe R-Säure kalt alkalisch mit Amalgam behandelt; beim Ansäuern waren nur Spuren von schwefeliger Säure wahrnehmbar, die sofort erkennen liessen, dass unter dieser Bedingung die Elimination nicht so leicht war. Schliesslich wurde die Reduktion in alkalischer Lösung auf dem Wasserbad vorgenommen. Die vermutete Ammoniakentwickelung trat sofort ein und wurde sehr lebhaft; nachdem dieselbe beendet war wurde angesäuert und eine bedeutende Entbindung von schwefeliger Säure deutete die ferner stattgehabte Reaktion an. Beim Abkühlen scheidet sich die in kaltem Wasser schwer lösliche Brönner'sche Säure nicht aus, wie bei der sauren Reduktion; auch kombiniert die Flüssigkeit nicht mit Sulfosäuren nach der Behandlung mit Nitrit. Es wurde eingedampft, von ausgeschiedenem Kochsalz abfiltriert und bei weiterem Eindampfen erhält man blättrig farblose Kristalle, die bei 125° schmelzen. Ihre Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün und giebt mit Nitrit die charakteristische violette Färbung; alles Reaktionen, die die entstandene Verbindung als Schäffer'sche β-Naphtolsulfosäure charakterisieren. Es wird also bei der Amido-R-Säure eine Sulfogruppe und zwar die in der Stellung 3 eliminiert, während die Amidogruppe, wie bei den andern Amidosäuren in die Hydroxylgruppe übergeführt wird. —

$$C_{10} H_5 \begin{matrix} OH\ (2) \\ SO_3 H\ (3) \\ SO_3 H\ (6) \end{matrix}$$ Oxy-R-Säure.

Sie entsteht durch Erhitzen von 1 Teil β-Naphtol mit 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure während 12 Stunden auf 100—110°. Man stellt die Natronsalze des Sulfurationsgemisches her und kocht dieselben mit Alkohol aus, der Rückstand ist R-Säure. Die freie Säure ist in Wasser wie in Alkohol äusserst leicht löslich,

während das Natronsalz in Alkohol kaum löslich ist. Sie kristallisiert aus wässeriger Lösung im Exsiccatur in seideglänzenden, zerfliesslichen Nadeln. Die Lösung der Salze fluoresciert blaugrün.

Bei der Behandlung der Säure in saurer, wie in heisser alkalischer Lösung war nichts Neues zu konstatieren: die Sulfogruppe in der Stellung 3 wird abgespalten und es resultiert Schäffer's β-Naphtolsulfosäure.

Ähnlich wie in der Naphtalinreihe scheinen die Verhältnisse in der Benzolreihe zu liegen: es wurden folgende Verbindungen untersucht, eine Abspaltung der Sulfogruppe konnte jedoch nicht erzielt werden.

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 & (1) \\ SO_3H & (3) \end{cases} \qquad C_6H_3 — \begin{cases} NH_2 & (1) \\ SO_3H & (2). \\ CH_3 & (4) \end{cases}$$

$$C_6H_3 — \begin{cases} CH_3 & (1) \\ NH_2 & (2). \\ SO_3H & (5) \end{cases}$$

Indem ich hiermit meine Untersuchungen abschliesse, weise ich nochmals darauf hin, dass man mit Hülfe der gewonnenen Resultate nicht nur in der Lage ist, rasch zu entscheiden, ob man es mit einem α- oder β-Derivat zu thun hat, sondern dass auch die Möglichkeit gegeben ist, aus Polysulfosäuren durch partielle Elimination von Sulfogruppen neue Derivate der Naphtalinreihe darzustellen.

Zusammenstellung der wichtigsten erzielten Resultate.

1) Die Elimination der Sulfogruppe gelingt nur dann mit Leichtigkeit in verdünnter wässeriger Lösung und in der Kälte, wenn sich die Sulfogruppe in der α-Stellung befindet.

2) In der Hitze kann die Sulfogruppe bei den β-Derivaten bei sehr langer Einwirkung in einigen Fällen ebenfalls durch Wasserstoff ersetzt werden. Die Amidosäuren gehen hierbei meistens unter Wasseraufnahme und unter Ammoniakentbindung in die entsprechende Oxysäure über.

Dargestellt wurden:

α-Naphtol-β-Sulfosäure 1 . 2. Natronsalz.
α-Naphtol-β-Sulfosäure 1 . 3. Kalksalz.
α-Naphtolsulfosäure 1 . 7.
2 β-Naphtolmonosulfosäuren 2 . 6 und 2 . 8.
α-Naphtylaminsulfosäure 1 . 3.
2 β-Naphtylaminsulfosäuren 2 . 6 . 2 . 8.
β-Nitro-, β-Naphtylamin-α-Sulfosäure.

Naphtylendiamin 2 . 6 und dessen Diacetylverbindung:

α-Naphtoltrisulfosäure 1 . 2 . 4 . 7 und daraus durch Reduktion 1 . 2 . 7 α-Naphtoldisulfosäure.
Zinksalz.